



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 100 23 572 A 1

51 Int. Cl. 7:
C 09 K 5/02
C 09 K 5/06

21 Aktenzeichen: 100 23 572.7
22 Anmeldetag: 15. 5. 2000
43 Offenlegungstag: 22. 11. 2001

DE 100 23 572 A 1

71 Anmelder:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

72 Erfinder:
Neuschütz, Mark, Dr., 64295 Darmstadt, DE;
Niemann, Marlies, 64331 Weiterstadt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Verfahren zur Herstellung eines Speicherverbundes zur Speicherung von Wärme und Kälte

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Speicherverbundes zur Speicherung von Wärme oder Kälte aus einer Matrix aus gepreßtem, expandiertem Graphit und darin eingebrachtem Phasenwechselmaterial (PCM) durch Vakuumimprägnierung des PCM in die Matrix, wobei die Matrix bei Normaldruck unter teilweiser oder vollständiger Eintauchung in einer PCM-Schmelze oder einer Salz-Lösung innerhalb eines Imprägnierungsgefäßes fixiert wird und das Imprägnierungsgefäß anschließend evakuiert wird, bis die gewünschte Beladung der Matrix mit dem PCM erreicht ist.

Dieses Verfahren liefert in einfacher und kostensparender Weise Speicherverbunde mit hoher PCM-Beladung und entsprechend hoher Energiedichte, ausgezeichneter Wärmeleitfähigkeit und bedingt durch eine Restporosität von 5% eine hohe Elastizität und Stabilität.

DE 100 23 572 A 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Speicherverbundes zur Speicherung von Wärme oder Kälte in Form von Phasenumwandlungswärme aus einer Matrix aus gepreßtem, expandiertem Graphit und darin eingebrachtem Phasenwechselmaterial (PCM) durch Vakuumimprägnierung des PCM in die Matrix.

[0002] Die Speicherung von thermischer Energie, sowohl in Form von Wärme als auch von Kälte, ist in mehrfacher Hinsicht von großem allgemeinen Interesse. Zum einen kann durch eine effiziente Speichertechnologie eine zeitliche und örtliche Entkoppelung von Energieangebot und -nachfrage erreicht werden, zum anderen wird eine wirkungsvollere Nutzung von periodisch zur Verfügung stehenden Energiequellen, z. B. der Sonnenenergie, möglich. Daraus ergeben sich deutliche Vorteile vor allem im Hinblick auf Umweltschutz und Wirtschaftlichkeit. Eine Technologie zur Speicherung von Wärme oder Kälte beruht auf der Ausnutzung von Phasenübergängen mit Wärmetönung, die entweder auf dem Wechsel des Aggregatzustands alleine oder auch auf einer Kombination von Aggregatzustandswechsel und chemischer Reaktion basiert. In den meisten Fällen wird der Phasenübergang fest-flüssig mittels PCM (phase change material) energetisch ausgenutzt. Ein wichtiges Phasenwechselmaterial stellt z. B. Wasser zur Kältespeicherung dar. Die Nutzung anderer Phasenübergänge, beispielsweise fest-gasförmig oder flüssig-gasförmig ist allerdings auch möglich.

[0003] Die meisten bekannten Technologien zur thermischen Energiespeicherung bringen allerdings eine oder mehrere der folgenden technischen Schwierigkeiten mit sich, die zu überwinden sind: Volumenänderung bei Phasenübergang, Unterkühlung, geringe Wärmeleitfähigkeit, Trennung der Komponenten, aufwendige Wärmeaustauschprozesse und Temperaturregelung.

[0004] Die DE 196 30 073 A1 beschreibt einen Speicherverbund zur Speicherung von Wärme oder Kälte und dessen Herstellung. Der Verbund besteht dabei aus einer inerten Graphitmatrix mit einer Raumdichte von mehr als 75 g/l, die im Vakuum mit einem fest-flüssig-Phasenwechselmaterial (PCM) imprägniert worden ist. Die Graphitmatrix weist eine hohe Porosität auf und erlaubt eine hohe Beladung an PCM bis maximal 90 Vol.-%, ohne daß sie durch Volumenänderung beim Phasenübergang zerstört wird. Eine hohe Beladung des Speicherverbundes an PCM ist deshalb wichtig, weil so eine hohe Energiedichte erreicht werden kann. Ein Vorteil hierbei ist die Verwendung von Graphit als Matrixmaterial, der naturgemäß eine hohe Wärmeleitfähigkeit aufweist und aufgrund seiner weitgehenden chemischen Inertheit annähernd keine Beschränkung für das PCM vorschreibt.

[0005] Der in DE 196 30 073 A1 beschriebene Speicherverbund weist in Bezug auf sein Herstellungsverfahren (Vakuumimprägnierung) allerdings einige relevante Nachteile auf. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß vor der Imprägnierung die aus gepreßtem Graphitexpandat hergestellte Matrix auf einen Druck kleiner als 10 mbar, vorzugsweise kleiner als 10^{-2} mbar, evakuiert wird und das PCM zur anschließenden Imprägnierung in einem separaten Gefäß auf Temperaturen, vorzugsweise zwischen 10 und 40 Kelvin über den Schmelzpunkt, maximal aber bis zur Verdampfungstemperatur des PCM, erwärmt wird. Durch Öffnen eines Ventils zum PCM-Behälter wird das dann im Überschuß vorhandene geschmolzene PCM in die Graphitmatrix eingesaugt. Anschließend wird der Speicherverbund vorzugsweise auf unter Zimmertemperatur abgekühlt, um

ein Ausgasen des PCM bis zum Schließen des Speicherbehälters zu vermindern. Durch die Verwendung von zwei separaten Gefäßen für die Graphitmatrix und das PCM gestaltet sich der apparative als auch operative Aufbau auch in Hinsicht auf Temperatur- und Druckkontrolle sehr aufwendig.

[0006] Aufgabe der Erfindung war es demnach, ein verbessertes Verfahren zur Vakuumimprägnierung einer gepreßten, expandierten Graphitmatrix mit einem fest-flüssig-Phasenwechselmaterial (PCM) unter Bereitstellung eines Speicherverbundes mit hoher Elastizität/Stabilität, hoher Wärmeleitfähigkeit, hoher Energiedichte durch hohe PCM-Beladung und Komplementarität mit einer großen Anzahl an PCM zur Verfügung zu stellen, das in seiner Durchführung gegenüber dem Stand der Technik stark vereinfacht und damit auch erheblich kostengünstiger ist.

[0007] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch das Verfahren zur Vakuumimprägnierung gemäß Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte bzw. bevorzugte Ausführungsformen des Anmeldungsgegenstandes sind in den Unteransprüchen angegeben.

[0008] Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung eines Speicherverbundes zur Speicherung von Wärme oder Kälte aus einer Matrix aus gepreßtem, expandiertem Graphit und darin eingebrachtem Phasenwechselmaterial (PCM) durch Vakuumimprägnierung des PCM in die Matrix, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Matrix bei Normaldruck unter teilweiser oder vollständiger Eintauchung in einer PCM-Schmelze innerhalb eines Imprägnierungsgefäßes fixiert wird und das Imprägnierungsgefäß anschließend evakuiert wird, bis die gewünschte Beladung der Matrix mit dem PCM erreicht ist.

[0009] Dabei wird das Imprägnierungsgefäß bevorzugt auf einen Druck evakuiert, der dem Dampfdruck der PCM-Schmelze entspricht.

[0010] Es hat sich gezeigt, daß die Größe des Imprägnierungsgefäßes bevorzugt derartig gewählt wird, daß dessen Gasraum etwa dem Volumen der PCM-Schmelze entspricht.

[0011] Überraschenderweise wurde festgestellt, daß das erfindungsgemäße Verfahren der Vakuumimprägnierung einer Graphitmatrix mit PCM unter Verwendung nur eines Gefäßes, nämlich dem Imprägnierungsgefäß, d. h. bei direktem PCM-Matrix-Kontakt vor der Evakuierung, keinerlei Nachteile in Bezug auf die Produktqualität der resultierenden Speicherverbunde, z. B. durch gehemmte oder verschlechterte Entgasung der porösen Graphitmatrix, bedingt und zudem der apparative Aufwand wesentlich vereinfacht wird. Es ist kein Erwärmen des PCM in einem externen Gefäß, d. h. keine getrennte Temperaturregelung, notwendig, vielmehr wird die Gesamtapparatur, meist in Form eines Exsikkators, einer Wärmequelle, z. B. einem Trockenschrank, ausgesetzt. Dadurch entfällt auch die aufwendige Regelung der Zudosierung in Kombination mit der Druckregelung (Evakuierung) über verschiedene Ventile. Das Imprägnierungsgefäß wird erfindungsgemäß bevorzugt auf einen Druck evakuiert, bis der Siedepunkt der PCM-Schmelze erreicht ist, und dann über ein Ventil verschlossen. Dadurch ist ein Abkühlen des Speicherverbundes auf Zimmertemperatur, wie es im Stand der Technik beschrieben wird, um ein Ausgasen des PCM bis zum Schließen des Speicherbehälters zu vermindern, unnötig. Die einzige Regelung, die erfindungsgemäß gegebenenfalls bei Verwendung von Salzhidraten als PCM vorgenommen werden muß, betrifft das vorherige Zudosieren einer entsprechenden Wassermenge, die den Wasserverlust durch Verdampfung bei Verwendung eines sehr großen Gasraums ausgleicht.

[0012] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Vakuumimprägnierung kann solange durchgeführt werden, bis die

Restporosität des Speicherverbundes etwa 5 Vol.-% beträgt. Diese Restporosität kann nach einer Imprägnierdauer von bis zu etwa 5 Tagen, vorzugsweise von etwa bis zu 4 Tagen, erreicht werden. Die Graphitmatrix weist geeigneterweise eine Dichte von 75 bis 1.500 g/l, vorzugsweise 75 bis 300 g/l, insbesondere bevorzugt etwa 200 g/l, auf.

[0013] Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden Speicherverbunde erhalten, die sich durch eine hohe PCM-Beladung und damit durch eine hohe Energiedichte, eine hohe Elastizität bzw. Stabilität und durch eine hohe Wärmeleitfähigkeit auszeichnen. Die ausgezeichnete Stabilität trotz der hohen Beladung (Restporosität nur 5 Vol.-%) wird durch die Dichte von > 75 g/l der Graphitmatrix erreicht. Zusätzlich erlaubt die Restporosität der Graphitmatrix eine große Toleranz der Matrix gegenüber Expansion des PCM in den Poren, was sich in einer hohen Elastizität des Speicherverbundes ausdrückt. Diese hohe Elastizität bringt den Vorteil mit sich, daß die Expansion des PCM (z. B. Wasser/Eis 8%) vollständig intern durch den Verbund aufgefangen werden kann, so daß auf aufwendige Regelungstechnik zum Schutz des Verbundes vor expansionsbedingter Zerstörung verzichtet werden kann.

[0014] Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt vorzugsweise die Verwendung eines PCM, das einen Phasenübergang fest/flüssig im Temperaturbereich von -25°C bis 150°C hat. Ein bevorzugtes PCM stellt dabei Wasser dar.

[0015] Andere in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendbare PCM sind die folgenden Komponenten bzw. eutektische oder kongruent schmelzende Gemische aus mindestens zwei der Komponenten ausgewählt aus CaBr_2 , $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 , KF , KCl , $\text{KF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiClO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, MgSO_4 , MgCl_2 , $\text{ZnCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, ZnSO_4 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, H_2O , $\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaCl , NaF , NaOH , $\text{NaOH} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, Na_2HPO_4 , Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, NH_4HCO_3 , NH_4NO_3 , NH_4F , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 , LiNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, Essigsäure, Acetate. Bevorzugt wird als PCM ein eutektisches Gemisch aus LiNO_3 und $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ verwendet.

[0016] Bei Verwendung von Salzhydraten als PCM stellt die PCM-Schmelze aus der Sicht des wasserfreien Salzes in gewisser Weise eine Lösung des Salzes in seinem Hydratwasser dar.

[0017] Die Erfindung wird anhand des nachfolgenden Beispiels näher erläutert.

Beispiel

Imprägnierung der Graphitmatrix

[0018] In einem Vakuumexsikkator im Trockenschrank wurde die expandierte, gepreßte Graphitmatrix mit einer Raumdichte von 0,2 g/ml (3 Liter, 0,6 kg) in Form von Platten mit der Abmessung von $12 \times 12 \times 1$ cm vollständig in ca. 6 kg PCM eingetaucht, das aus einem eutektischen Gemisch aus $\text{LiNO}_3/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Dichte 1,6 g/ml, 3,8 Liter Schmelze) bestand. Die Temperatur wurde auf 90°C erhöht, und der Druck im Vakuumexsikkator wurde langsam bis zum Siedepunkt des PCM erniedrigt. Bis zum Erreichen des Siedepunkts des PCM nach ca. 5 Minuten trat lediglich Gas aus der Matrix aus. Der Hahn des Exsikkators wurde geschlossen, um einem Wasserverlust während des Imprägnierungsvorgangs zu vermeiden. Nach einer Imprägnierungsdauer von 3 bis 4 Tagen wurde eine Beladung der Graphitmatrix mit PCM von 85% gefunden, was bei 10% Graphitvolumen einer Restporosität von 5 Vol.-% entspricht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Speicherverbundes zur Speicherung von Wärme oder Kälte aus einer Matrix aus gepreßtem, expandiertem Graphit und darin eingebrachtem Phasenwechselmaterial (PCM) durch Vakuumimprägnierung des PCM in die Matrix, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Matrix bei Normaldruck unter teilweiser oder vollständiger Eintauchung in einer PCM-Schmelze innerhalb eines Imprägnierungsgefäßes fixiert wird und das Imprägnierungsgefäß anschließend evakuiert wird, bis die erwünschte Beladung der Matrix mit dem PCM erreicht ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Imprägnierungsgefäß auf einen Druck evakuiert wird, der dem Dampfdruck der PCM-Schmelze entspricht.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Imprägnierungsgefäß verwendet wird, dessen Gasraum etwa dem Volumen der PCM-Schmelze entspricht.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß die Vakuumimprägnierung solange durchgeführt wird, bis die Restporosität des Speicherverbundes etwa 5 Vol.-% beträgt.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß die Vakuumimprägnierung über einen Zeitraum von bis zu etwa 5 Tagen, vorzugsweise bis zu etwa 4 Tagen, durchgeführt wird.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß ein PCM verwendet wird, das einen Phasenübergang festflüssig im Temperaturbereich von -25°C bis 150°C hat.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1-6, dadurch gekennzeichnet, daß Wasser als PCM verwendet wird.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß als PCM mindestens eine der folgenden Komponenten oder ein eutektisches oder kongruent schmelzendes Gemisch aus mindestens zwei der folgenden Komponenten verwendet wird: CaBr_2 , $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 , KF , KCl , $\text{KF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiClO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, MgSO_4 , MgCl_2 , $\text{ZnCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, ZnSO_4 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, H_2O , $\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaCl , NaF , NaOH , $\text{NaOH} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, Na_2HPO_4 , Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, NH_4HCO_3 , NH_4NO_3 , NH_4F , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 , LiNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, Essigsäure, Acetate.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1-8, dadurch gekennzeichnet, daß als PCM ein eutektisches Gemisch aus LiNO_3 und $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ verwendet wird.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1-9, dadurch gekennzeichnet, daß eine Graphitmatrix mit einer Dichte von 75-1500 g/l, vorzugsweise 75-300 g/l, insbesondere bevorzugt etwa 200 g/l, verwendet wird.

- Leerseite -

DOCKET NO: SGC 02/24

SERIAL NO: 10/695,367

APPLICANT: Öttinger et al.

LEHRER AND GREENBERG P.A.

PO. BOX 2480

HOLLYWOOD FLORIDA 33022

TEL. (954) 925-1100

BEST AVAILABLE COPY